

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 348 669 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
01.10.2003 Patentblatt 2003/40

(51) Int Cl.7: **C01B 33/18**, C01B 33/193,  
C08K 3/36, C09D 7/12,  
F26B 23/02, C09C 1/30

(21) Anmeldenummer: 02007442.3

(22) Anmeldetag: 30.03.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Degussa AG**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Maus, Ralf, Dr.**  
**60385 Frankfurt (DE)**  
• **Barthel, Thomas**  
**63755 Alzenau (DE)**  
• **Klasen, Claas-Jürgen, Dr.**  
**63579 Freigericht (DE)**

(54) **Fällungskieselsäure mit enger Partikelgrößenverteilung**

(57) Die Erfindung betrifft Kieselsäuren mit engen Partikelgrößenverteilungen und Verfahren zu deren Herstellung. Die Kieselsäuren können als Mattierungsmittel oder in Elastomerenmischungen verwendet werden.

**EP 1 348 669 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feindisperse Kieselsäuren mit engen Partikelgrößenverteilungen und Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Kieselsäuren werden großtechnisch durch Fällung von Wasserglas oder durch Verbrennung von Siliziumtetrachlorid im  $H_2/O_2$ -Strom hergestellt. Die so erhaltenen Produkte weisen meist nicht die gewünschte Korngröße auf bzw. müssen noch einer Trocknung unterworfen werden. Die durch die Herstellung eingestellten Produkteigenschaften wie die spezifische Oberflächen nach BET- oder CTAB-Messung sollen durch den Trocknungs-/Mahlschritt möglichst wenig verändert werden.

[0003] Gängig sind zur Zerkleinerung oder Mahlung von Kieselsäuren Strahl- oder Prallmühlen und zur Trocknung Sprühtrockner, Etagentrockner, Drehrohtrockner oder Düsentürme. Die Trocknung einer Kieselsäuresuspension im Düsenturm bewirkt gleichzeitig eine Partikelbildung.

[0004] Die Kombination der Prozessschritte a) Herstellung der Kieselsäure durch Fällung oder Verbrennung, b) Trocknung und c) Vermahlung ist - selbst wenn z. B. in einem Düsenturm b) und c) zusammenfallen - zur Herstellung von Kieselsäurepartikeln mit möglichst enger Größenverteilung nicht befriedigend, so dass häufig noch ein Sieb- oder Klassierschritt durchgeführt werden muss. Dies ist aufwendig.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kieselsäure mit feineren und einer engeren Partikelgrößenverteilung bereitzustellen.

[0006] Die Partikelgrößenverteilung sollte im Idealfall eine nachträgliche Vermahlung oder Klassierung unnötig machen.

[0007] Es wurde gefunden, dass durch Trocknung einer Kieselsäuresuspension in einem Pulse Combustion Dryer Kieselsäuren mit feiner und enger Partikelgrößenverteilung erhalten werden können.

[0008] Zur Trocknung von Suspensionen sind Pulse Combustion Dryer (PCD) lange bekannt (US 4 819 873, US 4 941 820, US 4 708 159). Die Verwendung eines PCD zur Trocknung von Kieselsäuresuspensionen ist nicht beschrieben. Der über eine Trocknung hinausgehende Effekt der engen Partikelgrößenverteilung ist ebenfalls nicht beschrieben und war daher auch nicht zu erwarten.

Pulse Combustion Dryer

Grundlagen der verwendeten Trocknungstechnologie

[0009] Beim Pulse Combustion Dryer (PCD) handelt es sich um eine Anlage zur konvektiven Trocknung von Suspensionen. Wesentlich für diese Technologie ist in erster Linie der Erdgasbrenner, der einen pulsierenden Heißgasstrom erzeugt und dabei thermische und mechanische Energie freisetzt, die zur Zerstäubung und Trocknung der Trocknerspeise genutzt wird.

[0010] Der nach dem Prinzip des Helmholtz-Resonators bei einer Zündfrequenz von etwa 100 Hz arbeitende Pulsationsbrenner erlaubt die Dispergierung der Trocknerspeise ohne mechanisch bewegte Teile (Rotationzerstäuber) oder Düsen. Dadurch bleibt die Produktbeanspruchung (Scherung) gering. Zusätzlich ergibt sich ein geringer Wartungsaufwand für die Zerstäubungseinheit und eine hohe Zuverlässigkeit.

[0011] Durch die hohe Brennraumbelastung und die niedrigen Gasströme, sowie die sehr schnelle Trocknung der Partikel, ergibt sich eine vergleichsweise geringe Baugröße.

[0012] Durch die turbulente Strömung wird gegenüber einer stationären Verbrennung ein verbesserter Wärme- und Stoffübergang erzielt.

[0013] Vorteilhaft ist die relativ einfache und kostengünstige Möglichkeit, diese Technologie in vorhandene, mit konventionellen Sprühtrocknern ausgestattete, Anlagen zu integrieren.

[0014] Die Figur 1 zeigt einen typischen Aufbau einer PCD-Anlage; die Hauptkomponenten und deren Funktion sind nachfolgend aufgeführt:

Element	Funktion
Brenner	Erzeugung eines pulsierenden Heißgasstromes zur Zerstäubung und Trocknung der Trocknerspeise
Trocknungskammer	Kühlt den Heißgasstrom durch Vermischen mit Umgebungsluft (Quenchen); bestimmt in Verbindung mit dem Gasstrom die Verweilzeit der Partikel
Zuluftgebläse	Versorgt die Brennkammer mit Luft, um ein zündfähiges Erdgas/Luft-Gemisch zu erzeugen
Erdgas-verdichter	Verdichtet das Erdgas vom Netzvordruck auf das für den Brenner erforderliche Niveau

(fortgesetzt)

Element	Funktion
Feed-Pumpe	Fördert die Trocknerspeise in den Heißgasstrom und reguliert über die Fördermenge die Temperatur am Trockneraustritt
Zyklon	Scheidet den Feststoff aus dem Gasstrom ab (Teilabscheider); kann umgangen werden
Filter	Scheidet den Feststoff aus dem Gasstrom ab (Absolutabscheider)
Abluftgebläse	Bestimmt den Gasstrom

[0015] Im Brenner wird über ein schnell rotierendes Luftansaugventil Frischluft angesaugt. Getrennt davon erfolgt die Zufuhr von Erdgas direkt in die Brennkammer, wo das Gas-Luft-Gemisch gezündet wird, aber keine stationäre Flamme entsteht. Da das Luftansaugventil im Augenblick der Zündung geschlossen ist, breitet sich die entstehende Druckwelle über die sog. Tailpipe nach unten in die Trockenkammer aus. Die Suspension wird unterhalb der Brennkammer am Ende der Tailpipe nahezu drucklos in die Zerstäubungszone getropft. Dies geschieht mit einem wassergekühlten Doppelmantelrohr axialsymmetrisch in den pulsierenden Heißgasstrom und somit ohne mechanisch bewegte Bauteile.

[0016] Um unterschiedliche Betriebszustände hinsichtlich Temperatur und Gasdurchsatz einzustellen, kann der Trockner mit verschiedenen Gas- und Flüssigkeitsdüsen ausgerüstet werden. Zusätzlich läßt sich die Menge der in die Trockenkammer eingesaugten Umgebungsluft durch Variation des sog. Luftrings regulieren. Die Anordnung dieser Elemente ist in Figur 2 dargestellt.

[0017] Die Auswahl richtet sich in erster Linie nach dem Durchsatz, berücksichtigt werden müssen aber auch die Suspensions- und Feststoffeigenschaften. Durch Wechsel der Gasdüse verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Brenners. Dies muß durch die Drehzahl des Luftventils ausgeglichen werden.

[0018] Der Anlagenbetrieb wird überwiegend durch zwei Temperaturen charakterisiert und kontrolliert. Zum einen wird über den Erdgasstrom die Heißgastemperatur am Eintritt der Trockenkammer eingestellt, zum anderen reguliert die Speisepumpe durch den Feed-Strom die Temperatur am Austritt der Kammer. Weitere Einflußmöglichkeiten auf den Betriebszustand ergeben sich aus der folgenden Aufstellung:

Parameter	Einfluß
Öffnungsquerschnitt für Verdüsungsluft	Einstellung der Heißgastemperatur
Massenstrom der Trocknerspeise	Einstellung der Gasaustrittstemperatur
Drehzahl des Luftansaugventiles	Beeinflussung des Resonanz-Zustandes
Öffnungsquerschnitt des Erdgasventiles	Einstellung der Heißgastemperatur
Volumenstrom der Bypass-Luft (Quench-Luft)	Trocknungstemperatur Amplitude der Druckwellen (Zerstäubungswirkung)

### Modifikation der Heißgasströmung

[0019] Ein Vorzug des PCD ist die sehr kurze Kontaktzeit zwischen Heißgas und Produkt. Um die Kontaktzeit für empfindliche Trocknungsgüter noch weiter zu senken, ist der Einbau eines sogenannten Drallkörpers möglich. Dieser versetzt den in die Trocknungskammer eintretenden Luftstrom in eine rotierende Bewegung, die den Feststoff unmittelbar aus der heißen Kernzone herausträgt. Eine Skizze des Drallkörpers ist in Figur 3 dargestellt.

### Partikelgröße

[0020] Die Trocknung im PCD beeinflußt die durch Fällung oder Verbrennung (pyrogener Kieselsäure) eingestellte Partikelgröße der Kieselsäure nicht wesentlich. Die Verteilung ist jedoch deutlich enger als bei sprühgetrocknetem oder gemahlenem Pulver.

### Partikelform

[0021] Im direkten Vergleich mit sprühgetrocknetem Produkt und noch klarer gegenüber vermahlenem Pulver, ist bei PCD-getrockneten Produkten die gleichmäßige, kugelige Partikelform zu erkennen. Die Partikeloberfläche ist glat-

ter als bei Vergleichsprodukten und weist kaum Unregelmäßigkeiten auf. Hinweise auf die Entstehung von Hohlkugeln wurden nicht gefunden, d. h. die erfindungsgemäßen Kieselsäuren weisen weitgehend eine massive Partikelform auf. Die Bildung von größeren Agglomeraten wurde nicht beobachtet.

## 5 Anwendungstechnische Eigenschaften

**[0022]** Bei den Produkteigenschaften Spezifische Oberfläche (BET), DBP-Aufnahme, Stampfdichte, Siebrückstand und Restfeuchte erreicht das PCD-Produkt die Spezifikation der konventionell hergestellten Produkte. Die Verwendung eines PCD zur Herstellung von Kieselsäurepartikeln hat bemerkenswerte Vorteile gegenüber anderen Trocknungsmethoden.

**[0023]** Die Kieselsäuren gemäß der Erfindung werden an sich in üblicher Weise durch Fällung von Wasserglas mit Schwefelsäure hergestellt, wobei die gesamte Breite der möglichen Fällungsvarianten zum Einsatz kommen kann, wie z. B. in EP 0 078 909, US 4 094 771 oder US 6 013 234 beschrieben.

**[0024]** In Anschluß an eine solche Fällung kann der Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen - ggf. unter Säurezusatz redispergiert - und anschließend sprühgetrocknet werden. Sprühgetrocknete Fällungskieselsäuren sind bekannt und z. B. unter dem Namen Sipemat® im Handel.

**[0025]** Ein ähnliches Verfahren wird in US 601 32 34 offenbart. Hier wird eine Kieselsäuresuspension mit einem pH > 4 und einem Feststoffanteil über 18 Gew.-% zu Partikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser über 150 µm und einer BET-Oberfläche von 100 bis 350 m<sup>2</sup>/g sprühgetrocknet.

Die Sprühtrocknung liefert zwar kugelförmige Partikel, jedoch ist die Größenverteilung nicht betriedigend eng.

**[0026]** Die Partikelgrößenverteilung kann durch Laserbeugung bestimmt werden. Hier werden die Größe der Partikel bestimmt, die 5, 50 und 95 % des Volumens ausmachen.

**[0027]** Gegenstand der Erfindung sind Kieselsäuren, die durch folgende physikalisch-chemische Stoffdaten gekennzeichnet sind:

BET-Oberfläche (DIN 66131)	m <sup>2</sup> /g	100 - 700
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100 g	100 - 500
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 - 250
ALPINE-Siebrückstand > 63µ (ISO 8130-1)	%	< 5
Partikelgrößen	d <sub>95</sub>	< 40 µm
(Volumensummenverteilung)	d <sub>50</sub>	< 20 µm
	d <sub>5</sub>	< 10 µm

**[0028]** Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure mit einer feinen und engen Partikelgrößenverteilung, wobei die Partikelgrößenverteilung (Volumensummenverteilung)

$$d_5 < 10 \mu\text{m}$$

$$d_{50} < 20 \mu\text{m}$$

$$d_{95} < 40 \mu\text{m}$$

durch Trocknung einer Kieselsäuresuspension in einem Pulse Combustion Dryer eingestellt wird.

**[0029]** In besonderen Ausführungsformen der Erfindung können die Werte der BET-Oberfläche zwischen 150 und 600, bevorzugt zwischen 200 und 400 m<sup>2</sup>/g liegen.

Weiterhin kann die DBP-Absorption zwischen 150 und 400, bevorzugt zwischen 200 und 400 g/l liegen.

**[0030]** Die Kieselsäuren gemäß der Erfindung bzw. dem Verfahren der Erfindung werden zunächst mit den üblichen Verfahren hergestellt, d. h. es können Fällungskieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren verwendet werden.

**[0031]** Diese werden in eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 25 Gew.-% mit Wasser, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Säuren, verflüssigt. Für Feststoffgehalt über 18 Gew.-% sollte der pH unter 4, bevorzugt zwischen 2 und 4, liegen. Die so erhaltene Suspension wird mittels einem Pulse Combustion Dryer (PCD) bei Temperaturen von 400 bis 800, bevorzugt 650 bis 750 °C getrocknet.

**[0032]** Die Figuren 4 bis 10 zeigen mit PCD-Verfahren getrocknete Kieselsäuren.

**[0033]** Man kann gut erkennen, daß die meisten Partikeln kugelförmig sind und eine relativ glatte Oberfläche besit-



zen. Da keine schalenförmigen Bruchstücke von Partikeln gefunden wurden, kann man vermuten, daß alle Partikeln massiv sind. Sehr feine Partikeln sind nur selten zu finden, da diese zu einem großen Anteil den Produktzyklon passieren und erst im Filter vom Gasstrom abgetrennt werden. Massenmäßig ist bei den gewählten Einstellungen das im Filter gesammelte Produkt zu vernachlässigen.

[0034] Weiterhin kann die erfindungsgemäße Kieselsäure eine hohe Dispergierbarkeit aufweisen.

[0035] Zur Erzielung z. B. eines guten Wertebildes in einer Elastomerenmischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Elastomeren, von entscheidender Bedeutung. Es hat sich gezeigt, dass der wk-Koeffizient ein Maß für die Dispergierbarkeit einer Fällungskieselsäure ist. Der wk-Koeffizient wird wie folgt bestimmt:

[0036] Die Messung beruht auf dem Prinzip der Laserbeugung. Dabei wird mit einem CILAS-Granulometer 1064 L gemessen. Zur Bestimmung werden 1,3 g der Fällungskieselsäure mit 25 ml Wasser überführt und 4,5 Minuten mit Ultraschall bei 100 W (90 % gepulst) behandelt. Danach wird die Lösung in die Meßzelle überführt und eine weitere Minute mit Ultraschall behandelt. Die Detektion mit Hilfe zweier sich in einem unterschiedlichen Winkel zur Probe befindlichen Laserdioden erfolgt während der Ultraschallbehandlung. Nach dem Prinzip der Lichtbeugung werden die Laserstrahlen gebeugt. Das entstehende Beugungsbild wird rechnergestützt ausgewertet. Die Methode ermöglicht es, über einen weiten Meßbereich (ca. 40 nm - 500 µm) die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

[0037] Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, dass der Energieeintrag durch Ultraschall eine Simulation des Energieeintrags durch mechanische Kräfte in den Knetern der Reifenindustrie, d. h. für eine Elastomerenanwendung darstellt.

[0038] Die Kurven zeigen im Bereich um 1,0 - 100 µm ein erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich < 1,0 µm ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich 1,0 - 100 µm gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikel nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen (< 1,0 µm) gibt denjenigen Teil an Partikeln der Kieselsäure, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist, an. Diese sehr kleinen Partikel werden in Elastomerenmischungen ausgezeichnet dispergiert.

[0039] Der wk-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren Maximum im Bereich 1,0 - 100 µm liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich < 1,0 mm liegt.

[0040] Die Zusammenhänge veranschaulicht die Grafik gemäß Figur 11. In der Figur 11 bedeuten:

$$wk = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

A' = Bereich von 0 bis y 1,0 µm

B' = Bereich 1,0 µm - 100 µm.

a) Der wk-Koeffizient ist damit ein Maß für die "Abbaubarkeit" (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt: Eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der wk-Koeffizient ist und je mehr Partikel bei der Einarbeitung in ein Elastomer abgebaut werden.

b) Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben wk-Koeffizienten < 3,4. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der nicht abbaubaren Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich 1,0 - 100 µm. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der abgebauten Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich < 1,0 µm.

c) Bekannte Fällungskieselsäuren haben meist deutlich höhere wk-Koeffizienten und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem CILAS-Granulometer 1064 L und sind somit schlechter dispergierbar.

[0041] Es ist möglich, dass die erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine organische oder hydrophobe Beschichtung aufweisen. Dies kann durch Behandeln mit einer Wachsemlusion ermöglicht werden. Typisch sind Kohlenstoffanteile der so behandelten Kieselsäuren von 5 Gew.-%.

[0042] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, insbesondere solche mit organischer Beschichtung oder Hydrophobierung können als Mattierungsmittel für Lacke verwendet werden.

[0043] Die Qualität eines Mattierungsmittels wird über den Reflektometerwert, Grindometerwert, die Teilgrößen und -Verteilung und den Grobkornanteil (Stippenanteil) bestimmt. Häufig müssen Kieselsäuren für Mattierungsmittel nachvermahlen und/oder klassiert werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Produkt zeigt im Vergleich zum Standard deutlich verbesserte Mattierungseigenschaften (60°-Reflektometerwert: 20 im Vergleich zum Standard: 27). Die verbesserte Mattierungswirkung kann auf das gröbere Kornspektrum der PCD-Produkte ( $d_{50} = 8 \mu\text{m}$ , Grindometer =  $39 \pm 2 \mu\text{m}$ ) im Vergleich zum Standard ( $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ , Grindometer =  $28 \pm 3 \mu\text{m}$ ) zurückgeführt werden.

[0045] Durch die optionale Sichtung der erfindungsgemäßen Produkte konnten die Grindometerwerte und Stippengehalte der erfindungsgemäßen Kieselsäuren weiter verbessert werden.

[0046] Die in der Fällung eingestellten mattierungsrelevanten Eigenschaften konnten mit dem PCD in besonderem

Maße erhalten werden. Die Technologie ist somit zur Trocknung von feindispersen Kieselsäuresuspensionen besonders geeignet.

[0047] Neben einer Beschichtung mit organischen Komponenten können die Kieselsäuren vor der Trocknung hydrophobiert werden. Hier eignen sich besonders Organosilanverbindungen wie z. B. Dimethylsilan oder Silikonöle.

[0048] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können weiterhin als Füllstoff in Elastomerenmischungen, z. B. für Reifen verwendet werden. Hier ist die hohe Dispergierbarkeit besonders wichtig, da sich die Kieselsäuren schnell und homogen in der Mischung verteilen müssen.

[0049] Die Dispergierbarkeit wird - wie beschrieben - über den wk-Koeffizienten bestimmt. Erfindungsgemäße Kieselsäuren besitzen wk-Koeffizienten von kleiner 3.4 bevorzugt kleiner 2.

[0050] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Elastomerenmischungen wie Reifen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bzw. erfindungsgemäß hergestellten Kieselsäuren enthalten.

[0051] Die weiteren Produkteigenschaften der Kieselsäuren sind weitgehend durch die Trocknungstemperatur bestimmt und können gegebenenfalls durch Veränderungen der Ausgangstemperatur des PCD verändert werden. Diese Temperaturen liegen zwischen 100 und 130 °C.

[0052] Die pH-Werte der Kieselsäuren werden durch die PCD-Trocknung der Suspension kaum verändert, und durch den pH-Wert der Suspension bestimmt. Dieser pH-Wert kann z. B. durch Säuren- und/oder Basenzugabe verändert werden.

[0053] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Kieselsäure nach der Trocknung granuliert. Dies ist bei der Verarbeitung sehr feinteiliger Kieselsäuren zur Bindung des Staubanteils zu empfehlen. Weiterhin kann die Kieselsäure klassiert werden, um Fein- oder Grobanteile weiter zu reduzieren. Dies kann durch handelsübliche Klassiersiebe erfolgen.

[0054] Es ist auch möglich, mittels des in Fig. 1 skizzierten Aufbaus einer PCD-Anlage eine grobe Klassierung der Kieselsäure vorzunehmen.

[0055] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das getrocknete Produkt aus der Trockenkammer durch ein Zyklon und einen Filter gesammelt. Im Zyklon finden sich die größeren Partikel mit den bereits genannten Mediumwerten.

[0056] Die im Filter gesammelten Kieselsäurepartikel sind kleiner und weisen eine Partikelverteilung mit  $d_{95} < 40$ ,  $d_{50} < 50$  und  $d_5 < 5 \mu\text{m}$  auf.

[0057] Wie in den Figuren 1 und 2 gezeigt, kann das Verfahren auch mit einer Kühlung des Produktstroms durchgeführt werden. Der PCD kann daher neben der Gasdüse und dem Drallkörper über eine Zufuhr von Luft ("Luftring", "compressed air") oder Wasser ("cooling water") verfügen.

## Beispiele:

### 1. Einleitung

[0058] Mattierungsmittel auf Basis gefällter Kieselsäuren werden nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt, in denen jeweils die gewünschten Produkteigenschaften determiniert werden. Eine wichtige anwendungstechnische Größe ist der Grindometerwert, der in der Regel durch eine Vermahlung/Sichtung des getrockneten Produktes eingestellt wird. Als Trocknungsverfahren kommen die Langzeittrocknung mittels Etagentrockner und die Kurzzeittrocknung mittels Sprühtrockner zum Einsatz.

### 2. Versuchsaufbau gemäß Figur 1

[0059] Beim eingesetzten PCD handelt es sich um eine Anlage zur konvektiven Trocknung von Suspensionen. Wesentlich für diese Technologie ist in erster Linie der Erdgasbrenner, der einen pulsierenden Heißgasstrom erzeugt und dabei thermische und mechanische Energie freisetzt, die zur Zerstäubung und Trocknung der Trocknerspeise genutzt wird. Der nach dem Prinzip des Helmholtz-Resonators bei einer Zündfrequenz von etwa 100 Hz arbeitende Pulsationsbrenner erlaubt die Dispergierung der Trocknerspeise ohne mechanisch bewegte Teile (Rotationzerstäuber) oder Düsen. Das feine Tröpfchenspektrum wird durch die hohe Frequenz der Druckwellen generiert.

### 3. Versuchsdurchführung

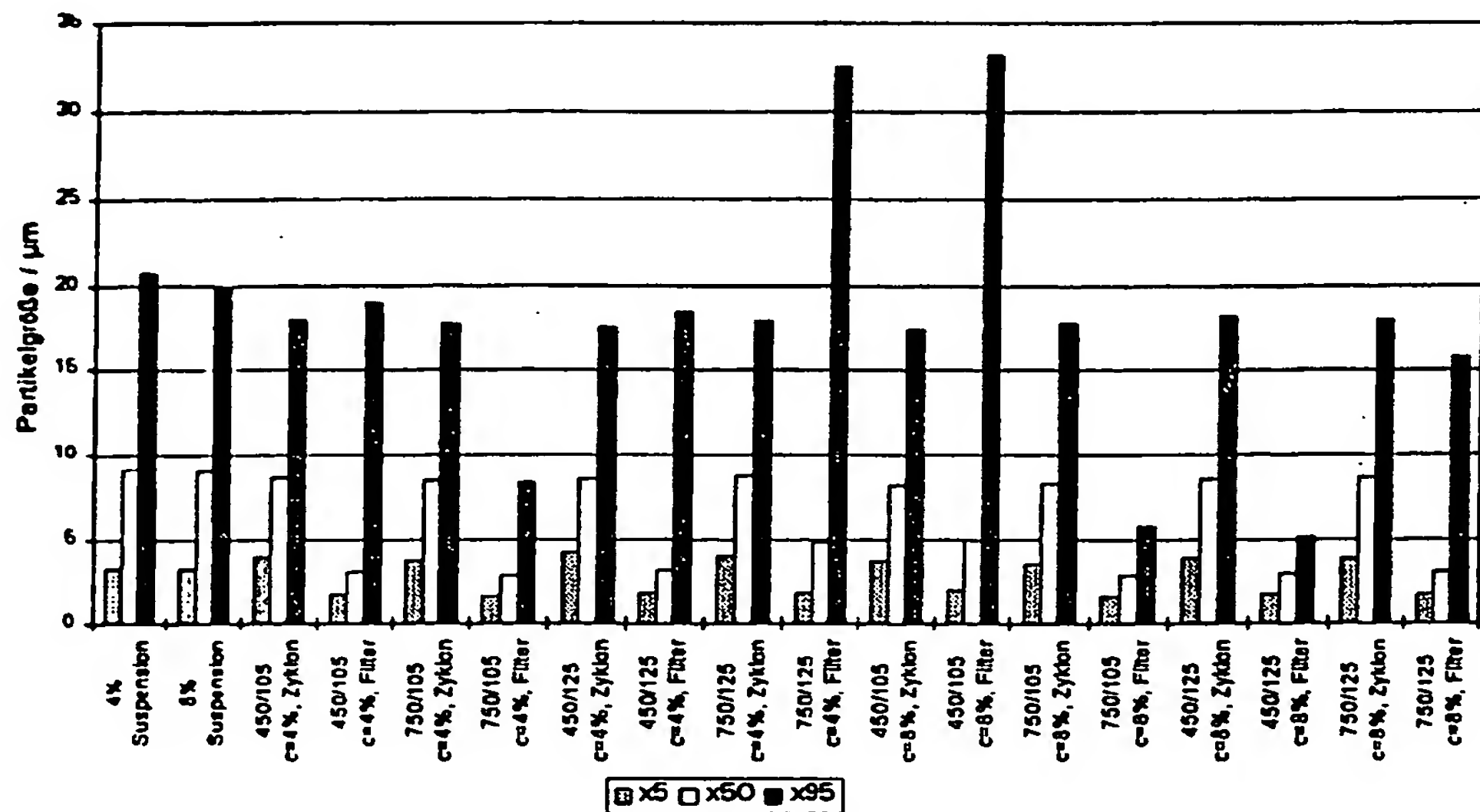
[0060] Als Speise für den PCD wurde eine Suspension einer gemäß EP 0 901 986 hergestellten Fällungskieselsäure eingesetzt. Dazu wurde ein entsprechender Filterkuchen durch Zusatz von Wasser verflüssigt. Als Versuchsparameter wurden die Feststoffkonzentration (4 - 12 %), die Heißgastemperatur (750 und 450 °C) und die Austrittstemperatur des Trockners (105 und 125 °C) variiert. Als zusätzlicher Parameter wurde in einer zweiten Kampagne (im Hinblick auf eine Kornzerkleinerung und damit Variation des Grindometerwertes) die Suspension mittels Hochleistungs-Disper-

giergeräten unterschiedliche Zeiträume geschert. Die unter den o. g. Bedingungen erzeugten Pulver wurden anschließend bezüglich verschiedener Produkteigenschaften insbesondere Partikelgrößen und lacktechnischen Eigenschaften analysiert. Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit Laserbeugung (CILAS, 60 sec. Ultraschall) gemessen. Der Grindometerwert wurde dreifach im Schwarzlack bestimmt und der Mittelwert berechnet (Standardabweichung < 5 µm).

#### 4. Versuchsergebnisse

##### 4.1 Vergleich Sprühtrocknung-PCD

[0061] Als Zielgrößen werden hier nur die Partikelgrößen des produzierten Pulvers diskutiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelgrößenverteilungen (gemessen mit Laserbeugung) des mit PCD und dem im Sprühtrockner getrockneten Produktes nahezu identisch sind. Das bedeutet, dass das PCD-Produkt deutlich gröber als das vermahlene Endprodukt gemäß EP 0 901 986 ist.



[0062] Partikelgrößen für die erfindungsgemäße Kieselsäure mit

- x = Partikelgröße für Mengenanteil
- Temperaturen: Eintritt/Austritt
- c = Feststoffkonzentration der Trocknerspeise in %,
- Daten für Produkt aus Zyklon bzw. Filter (s. Figur 1)

[0063] Dies äußert sich auch in den lacktechnischen Daten zu den Glanzwerten, die deutlich unter denen für den Standard gemäß EP 0 901 986 liegen. Der mittlere Reflektometerwert 60° liegt für die hier untersuchten 10 Versuchsprodukte bei  $20 \pm 2$  Punkten und der mittlere Grindometerwert bei  $39 \pm 2$  µm (Anhang 3). Das Produkt übertrifft somit die Mattierungseigenschaften von Kieselsäuren gemäß EP 0 901 986. Hier bestätigt sich, dass die Zerstäubungsmethode des PCD ein deutlich feineres bzw. engeres Partikelspektrum erzeugt, als Sprühtrockner mit Zweistoffdüsen.

##### 4.2 Gesichtete PCD-Versuchsprodukte

[0064] In einem weiteren Verfahrensschritt wurden ausgewählte PCD-Versuchsprodukte mit einem Alpine ATP 50 Labor-Sichter klassiert, um die Anteil der Stippen zu reduzieren bzw. zu eliminieren. Für die Sichtung wurden Probenmuster ausgewählt, die relativ hohe Stippengehalte und Grindometerwerte aufwiesen, um eine konservative Abschätzung für den Sichtprozess zu erhalten. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt.

[0065] Mittlere Partikelgrößen, Grindometerwert und Feingutanteile von gesichteten Fällungskieselsäuren



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

	Standard gemäß EP 0 901 986	Erfindungs- gemäße Kieselsäure	V1-F	V2-F	V3-F	V4-F	V6-F	V7-F	V8-F	V9-F	V10-F
d <sub>50</sub>	6,00	8,20	8,30	7,50	6,90	6,40	6,00	7,10	6,30	7,50	-
Grindometer wert in µm	28,00	39,00	30,67	27,00	22,00	27,00	28,67	27,00	24,00	24,00	28,00
Stippen bis, in µm	-	86,67	40,00	36,67	33,67	38,67	41,33	36,00	34,33	35,33	38,67
Ausbeute bzw. Feingutanteil	-	1,00	0,99	0,99	0,92	0,64	0,52	0,98	0,92	0,95	0,89

[0066] Die Daten zeigen, dass eine deutliche Reduzierung der Stippen und der Grindometerwerte erreichbar ist. Es wurden Grindometerwerte von 22 - 31 µm bei mittleren Partikelgrößen von 6,4 - 8,3 µm erzielt. Zum Grossteil enthielten die gesichteten Produkte noch geringe Mengen an Stippen, die jedoch auf den sehr hohen Stippengehalt des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden können. Die Feingutanteile der Sichtungen lagen in der Mehrzahl der Fälle im Bereich von 90 - 99 % und somit bei relativ hohen Ausbeuten.

[0067] Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine nachgeschaltete, effiziente Sichtung der PCD-Produkte Stippengehalte und Grindometerwerte erreicht werden können, die für Mattierungsmittel typisch bzw. gefordert sind.

Patentansprüche

1. Kieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-technischen Daten:

BET-Oberfläche (DIN 66131)	m <sup>2</sup> /g	100 - 700
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100 g	100 - 500
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 - 250
ALPINE-Siebrückstand > 63µ (ISO 8130-1)	%	< 5
Partikelgrößen	d <sub>95</sub>	< 40 µm
(Volumensummenverteilung)	d <sub>50</sub>	< 20 µm
	d <sub>5</sub>	< 10 µm

2. Kieselsäure nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kieselsäure eine Fällungskieselsäure ist.
3. Kieselsäure nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kieselsäure eine pyrogene Kieselsäure ist.
4. Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kieselsäure eine organische Beschichtung aufweist.
5. Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kieselsäure hydrophob ist.
6. Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kieselsäurepartikel eine hohe Dispergierbarkeit mit einem wk-Koeffizienten von kleiner 3.4 aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Kieselsäure mit einer engen Partikelgrößenverteilung,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikelgrößenverteilung (Volumensummenverteilung) mit
- d<sub>5</sub> < 10 µm
- d<sub>50</sub> < 20 µm
- d<sub>95</sub> < 40 µm
- durch Trocknung einer Kieselsäuresuspension in einem Pulse Combustion Dryer eingestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7,

**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass die Trocknungstemperatur 400 - 800 °C beträgt.**

5      **9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,**  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass die Kieselsäuresuspension einen Feststoffgehalt von 5 bis 25 Gew.-% aufweist.**

10     **10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,**  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass die Kieselsäure vor der Trocknung eine organische Beschichtung erhält.**

15     **11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,**  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass die Kieselsäure vor der Trocknung hydrophobiert wird.**

20     **12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,**  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass die Kieselsäure eine hohe Dispergierbarkeit mit einem wk-Koeffizienten von kleiner 3.4 aufweist.**

25     **13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,**  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass die Kieselsäure nach der Trocknung klassiert wird.**

30     **15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14,**  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass der Pulse Combustion Dryer einen Drallkörper für die zur Trocknung verwendete Luftströmung aufweist.**

**16. Verwendung der Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Elastomerenmischungen.**

35     **17. Verwendung der Kieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Mattierungsmittel für Lacke.**

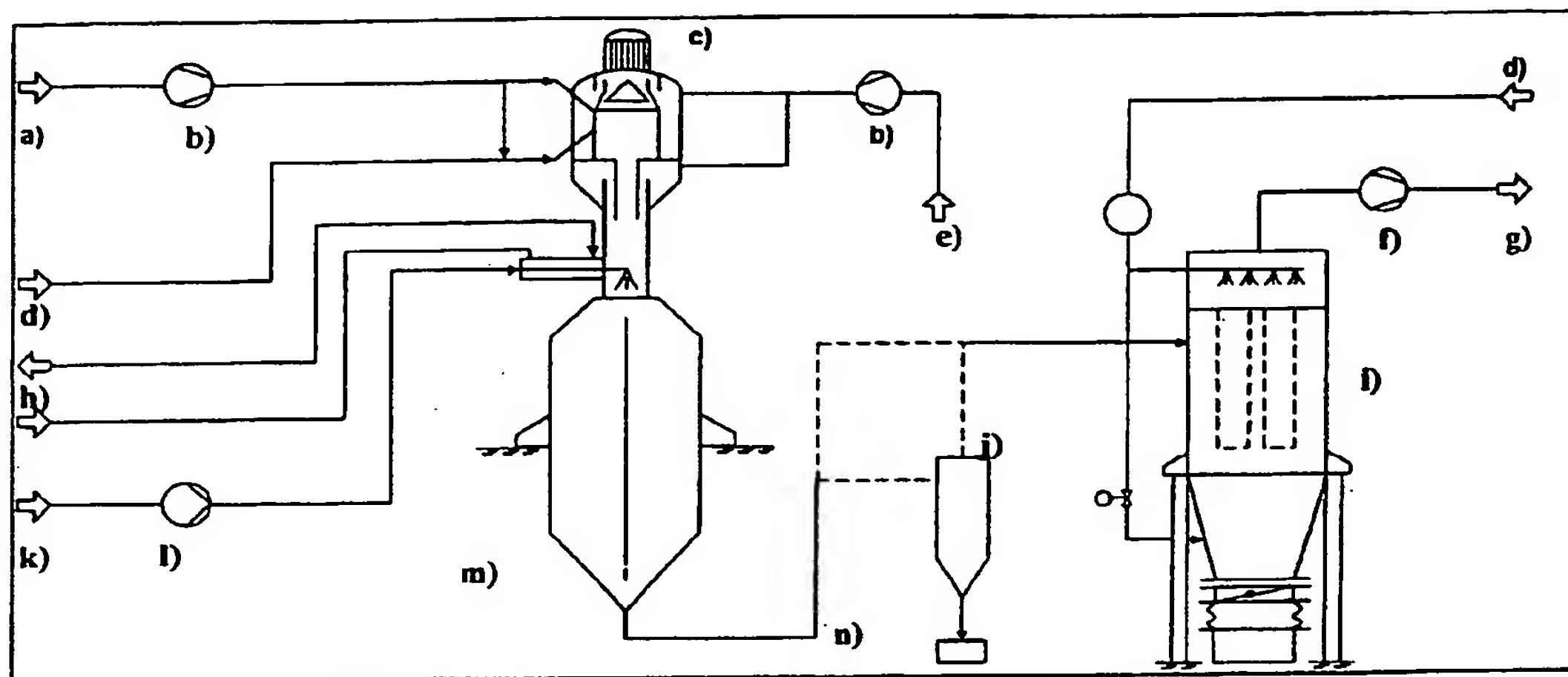
**18. Elastomerenmischungen, enthaltend eine Kieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.**

40

45

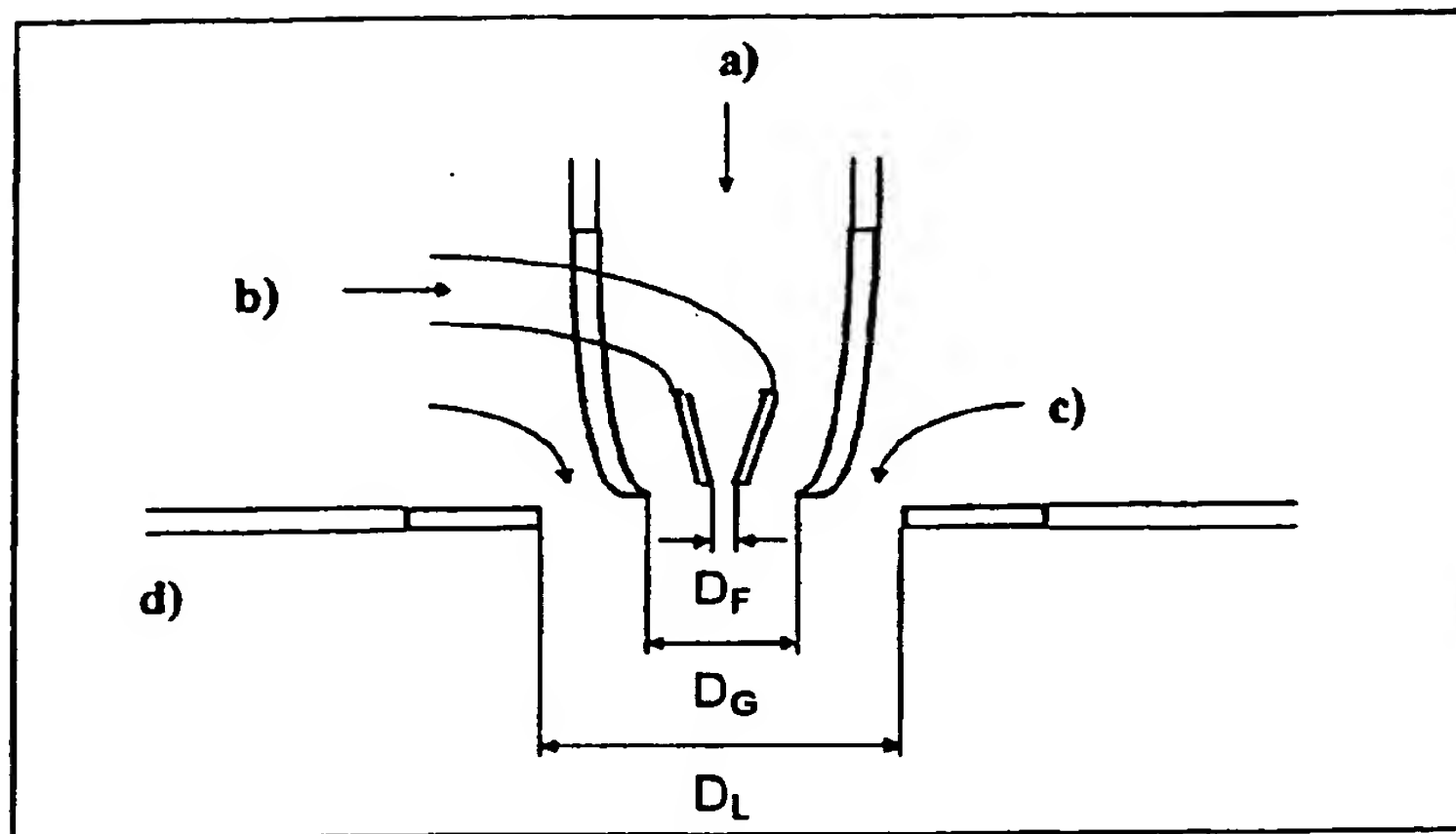
50

55



**Figur 1** Schematische Darstellung des PCD mit den Hauptanlagenkomponenten

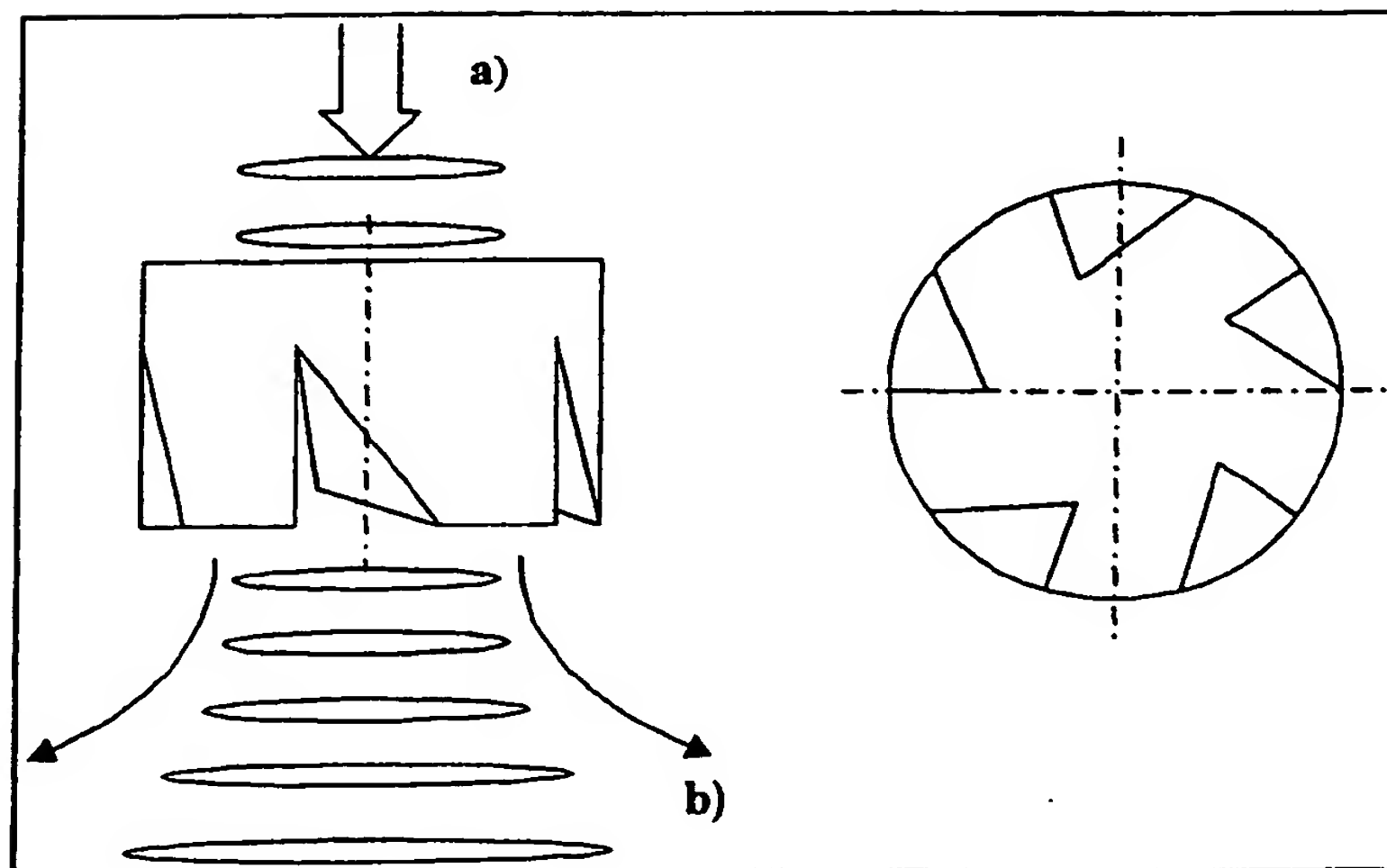
- a) natural gas
- b) blower
- c) burner
- d) compressed air
- e) ambient air
- f) exhaust blower
- g) exhaust air
- h) cooling water (in/out)
- i) filter
- j) cyclone
- k) feed liquid
- l) feed pump
- m) drying chamber
- n) product discharge



**Figur 2** Anordnung der Gasdüse, der Flüssigkeitsdüse und des Lufrings in einer Versuchsanordnung

- a) Verbrennungsgas
- b) Suspension
- c) Umgebungsluft
- d) Trocknungskammer

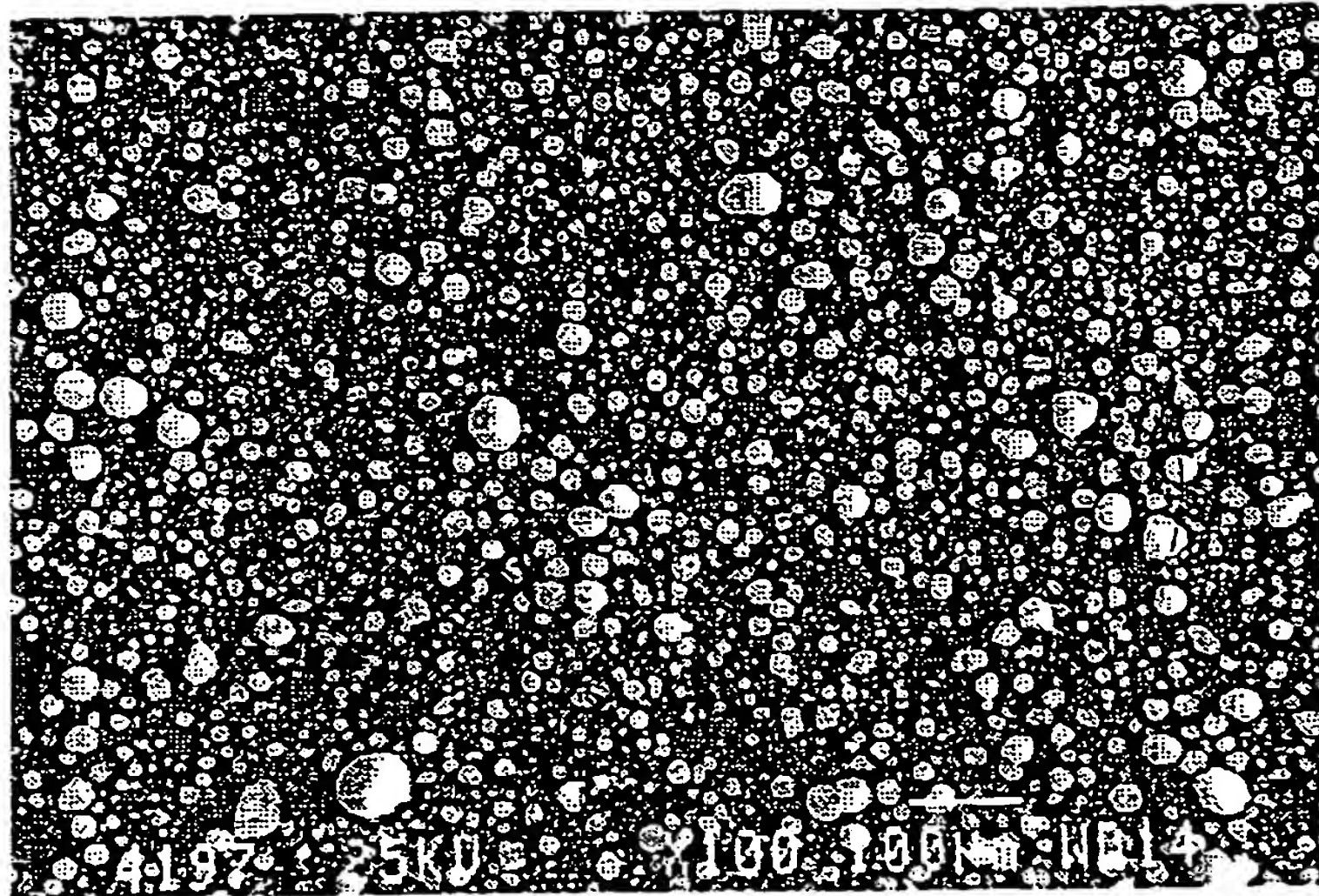




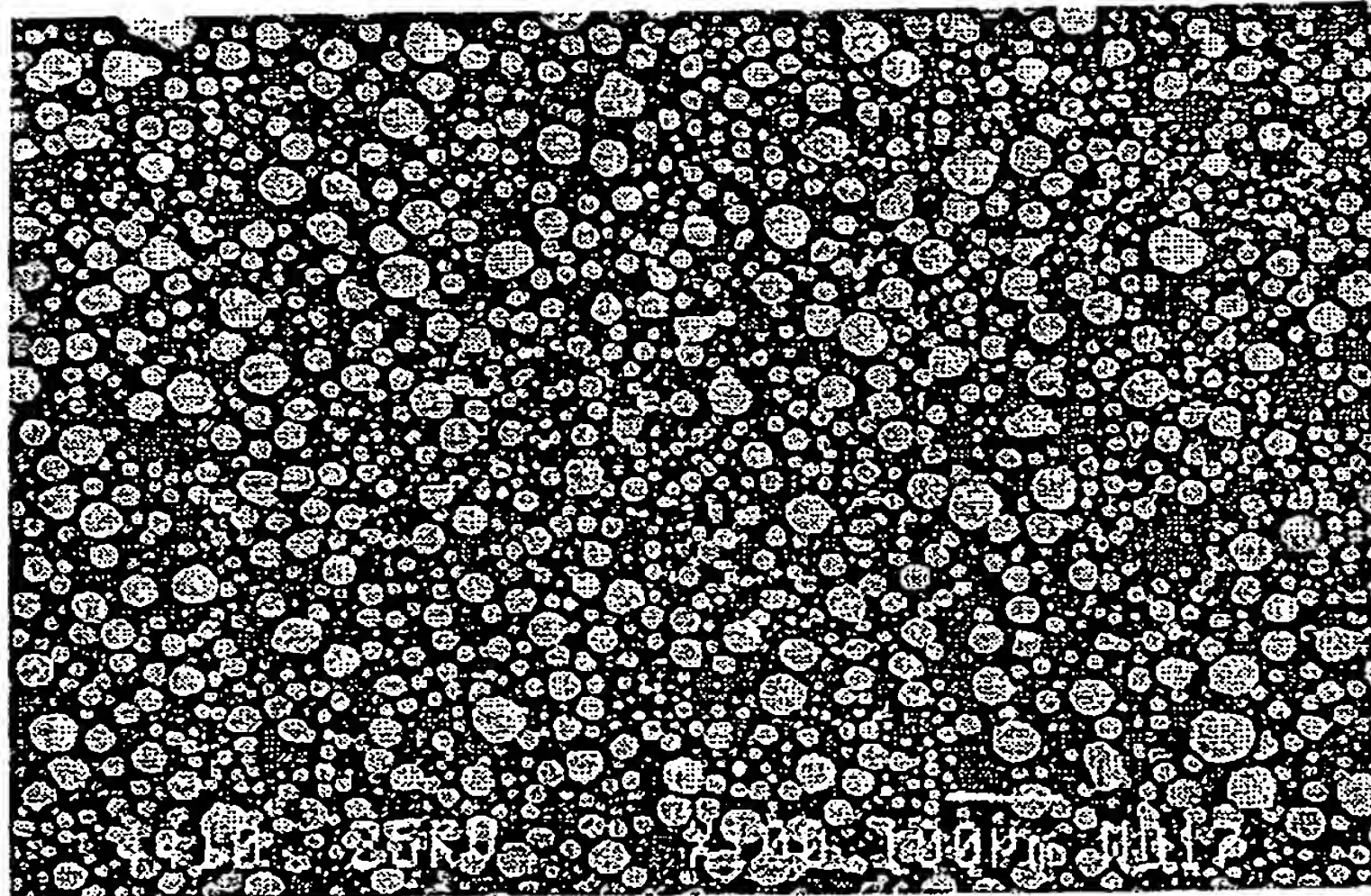
**Figur 3**      Prinzipskizze des Drallkörpers

a) Heißgasstrom

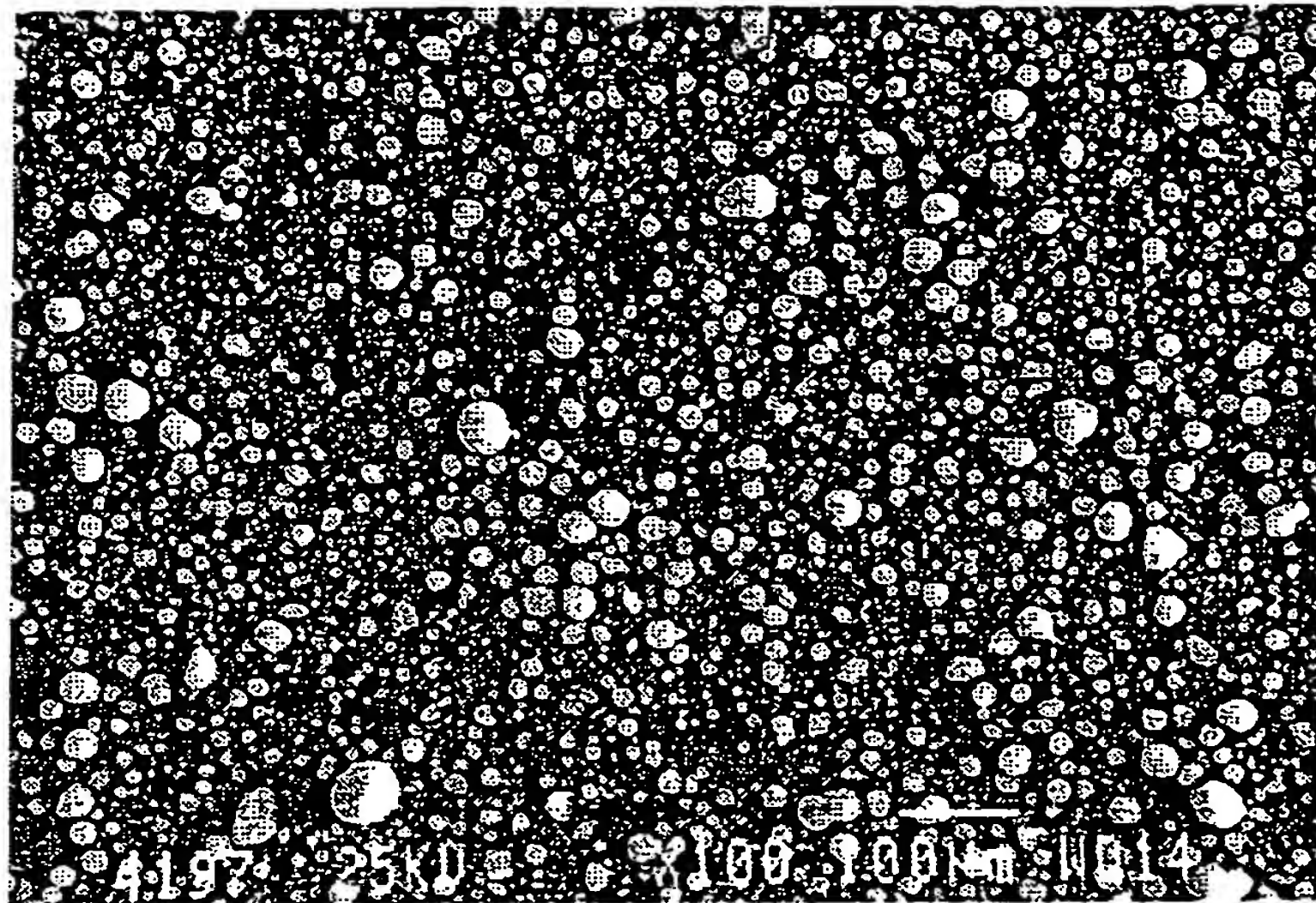
b) Strahlaufweitung beim Eintritt in die Trockungskammer



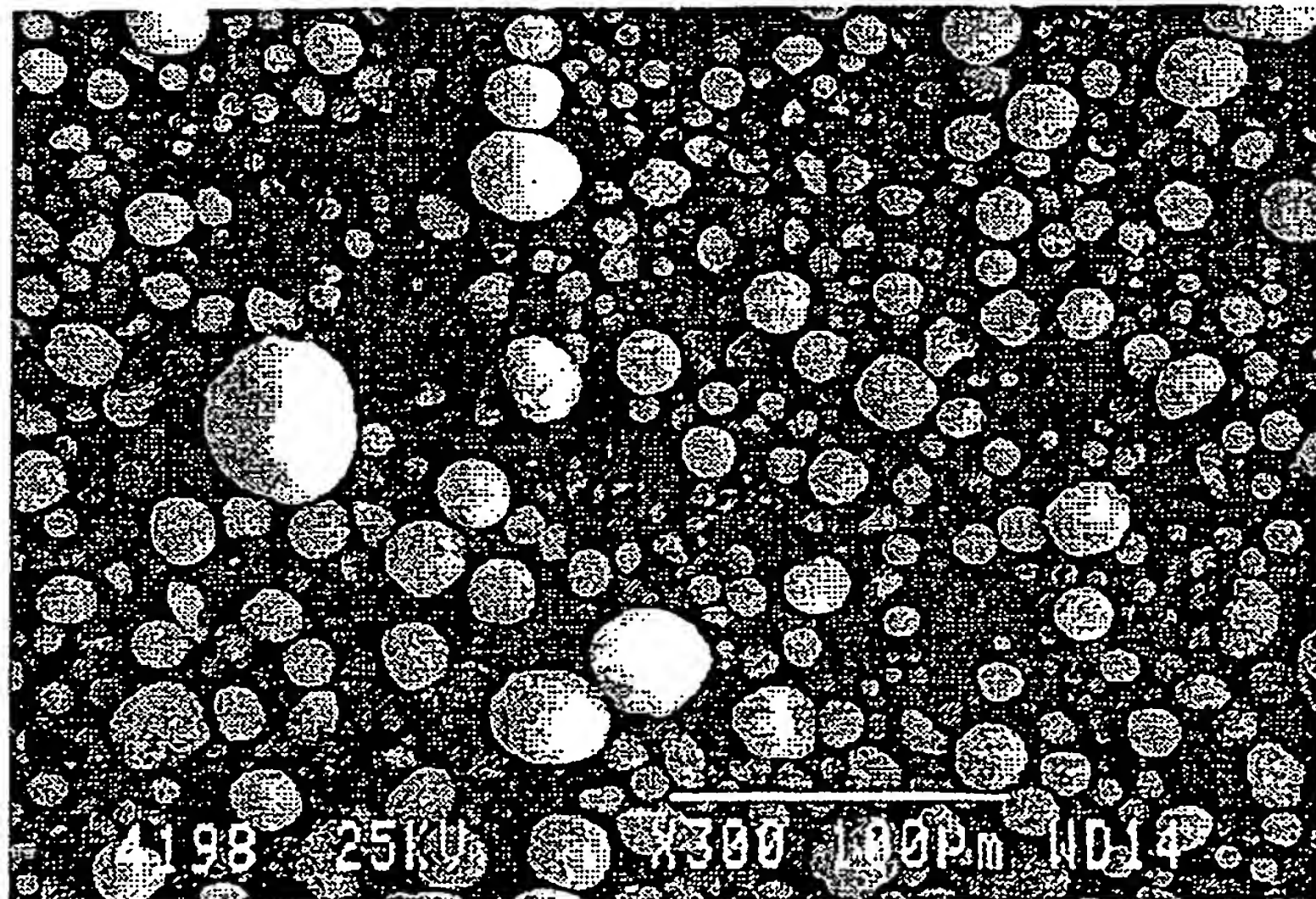
**Figur 4** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer



**Figur 5** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von pyrogener Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer

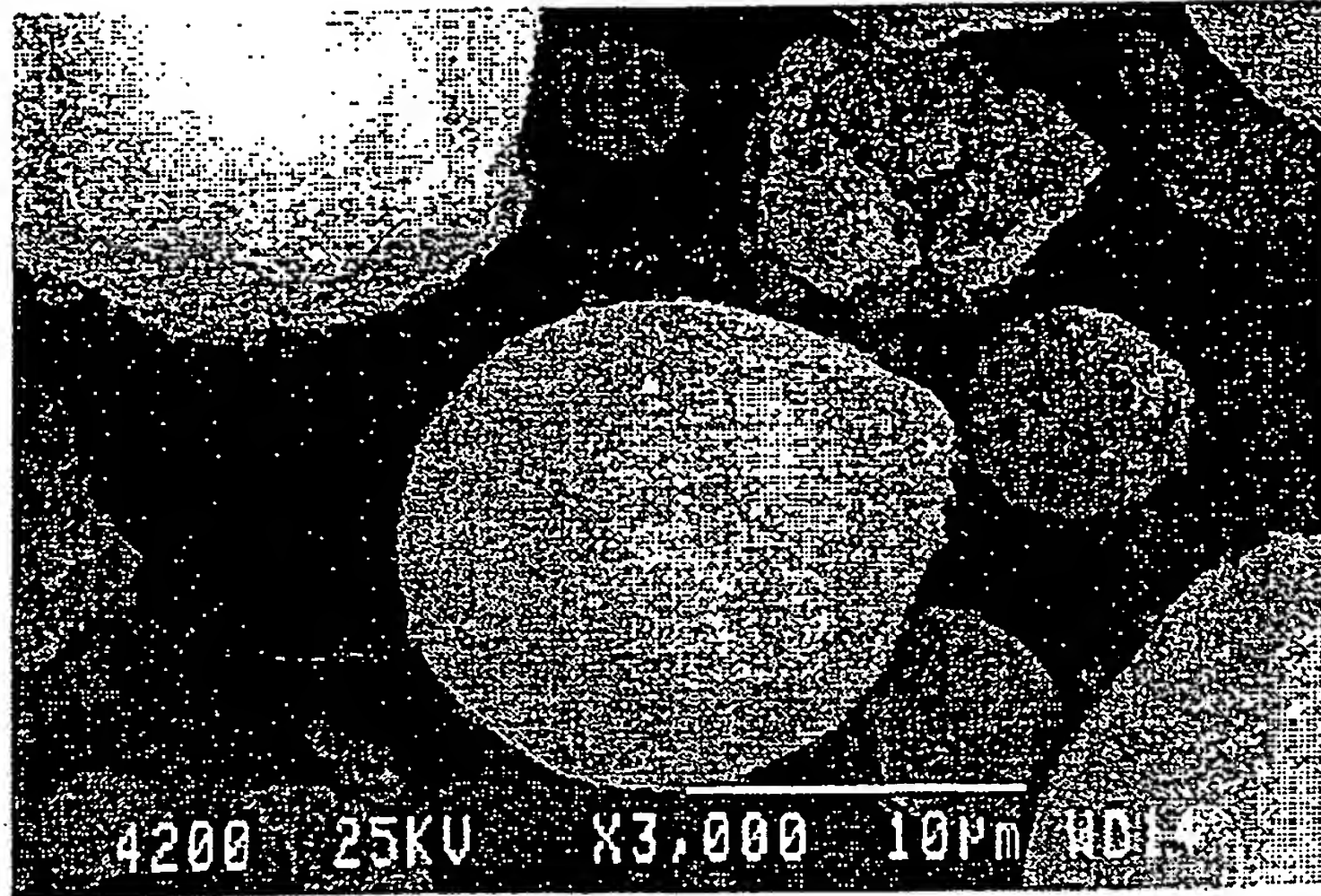


**Figur 6** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer

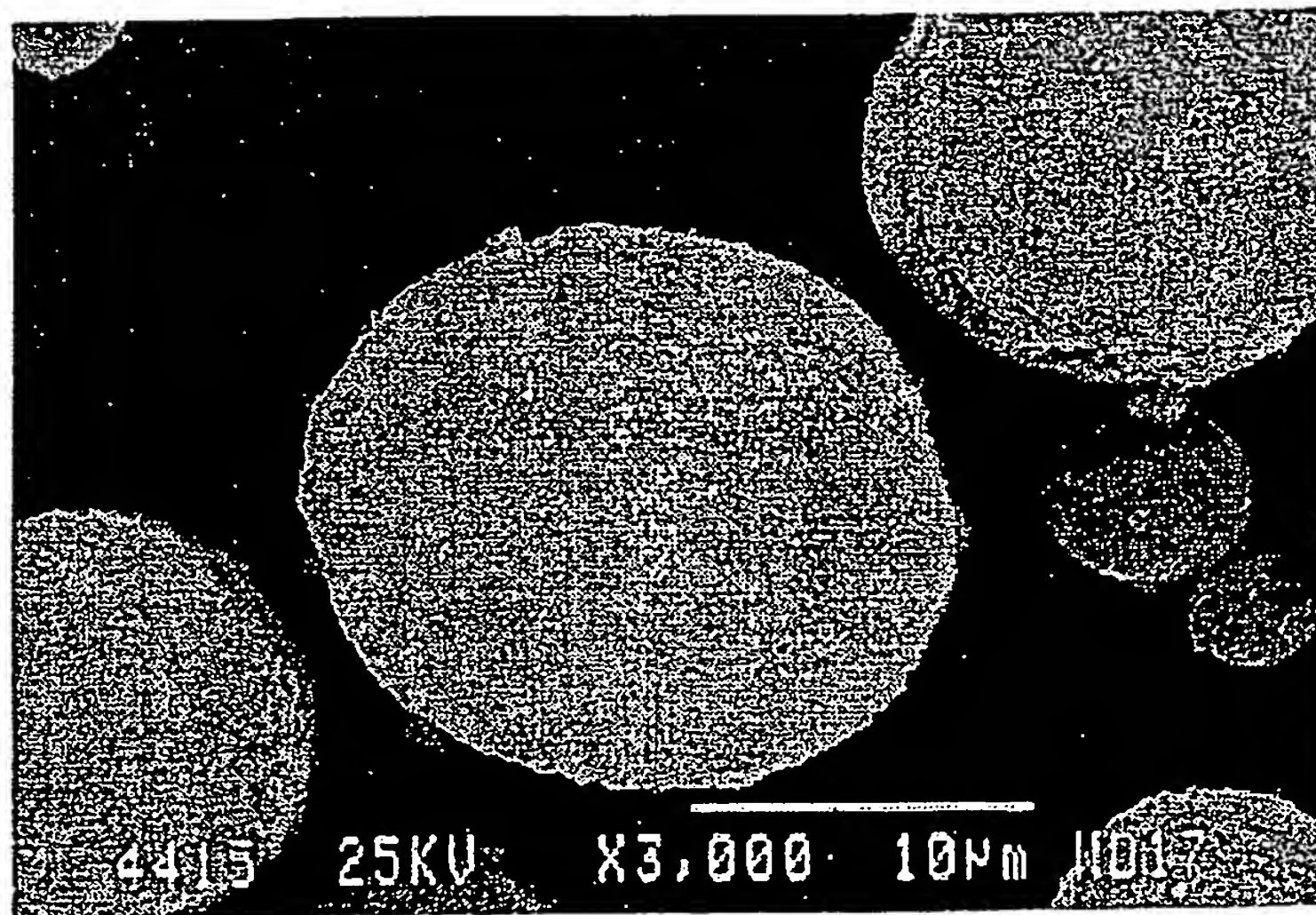


**Figur 7** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer

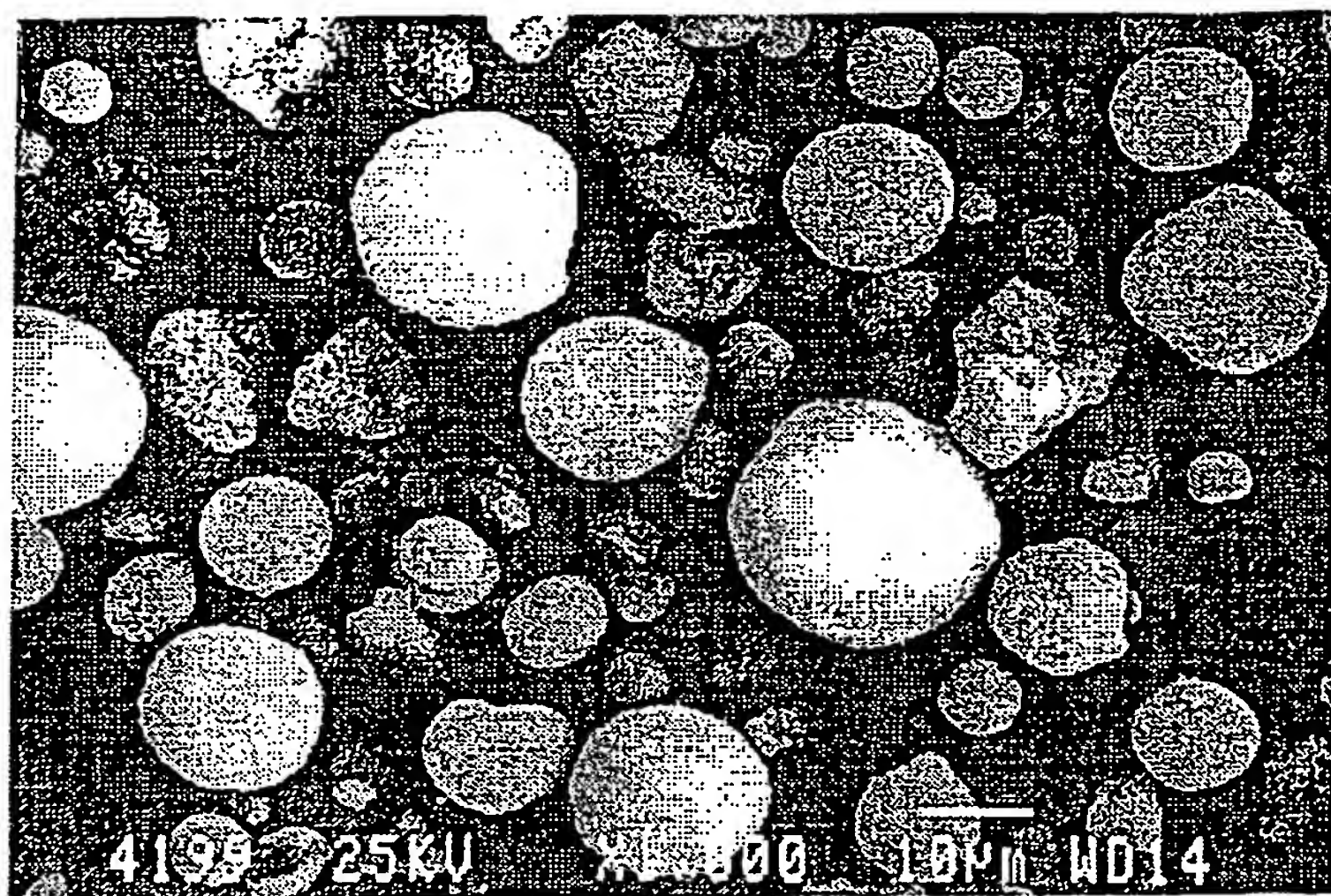




**Figur 8** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer



**Figur 9** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von pyrogener Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer



**Figur 10** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gefällter Kieselsäure, getrocknet im Pulse Combustion Dryer



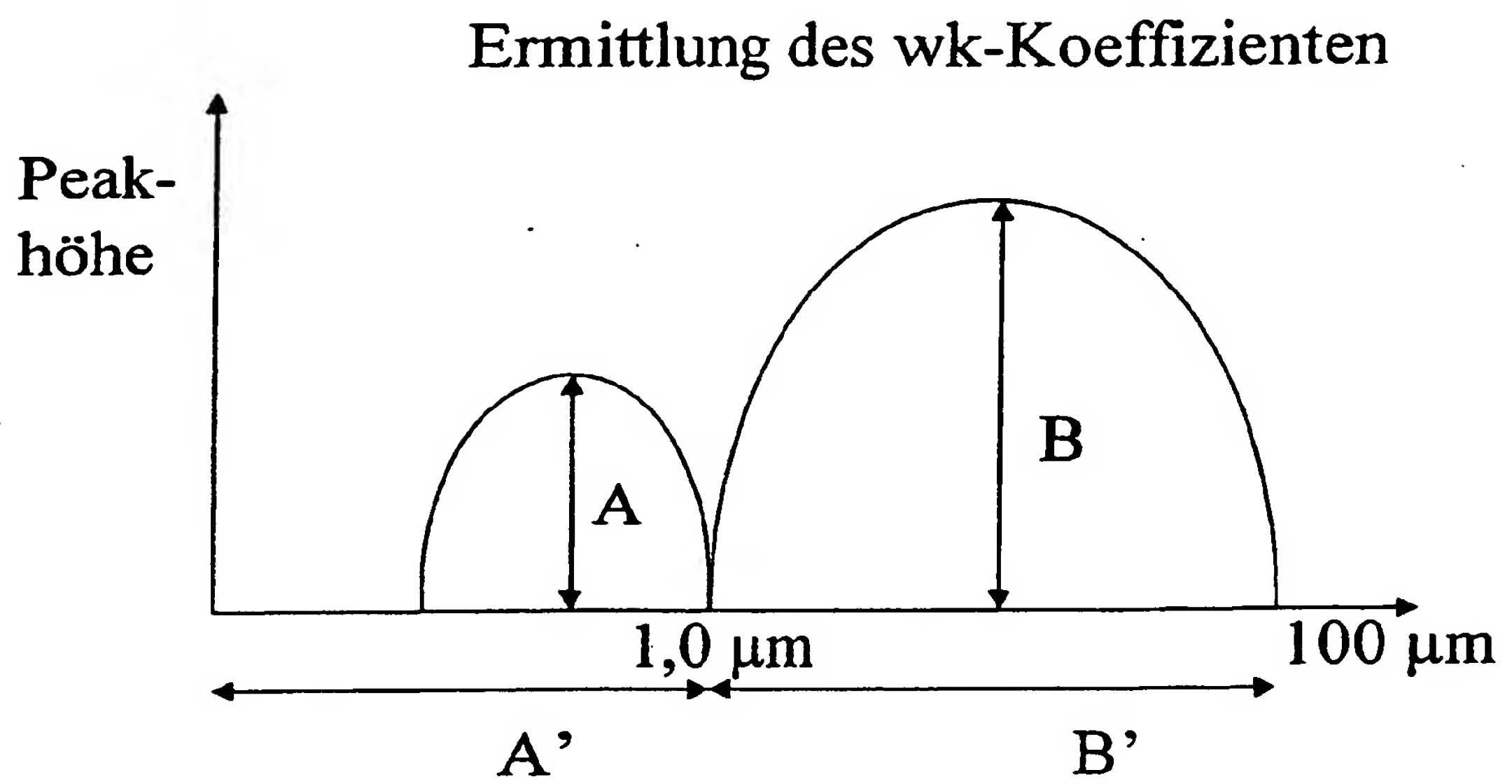


Fig. 11



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 7442

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 922 671 A (DEGUSSA) 16. Juni 1999 (1999-06-16) * Seite 3, Zeile 2 - Seite 4, Zeile 31 * * Abbildungen 1,2 *	1-6,17	C01B33/18 C01B33/193 C08K3/36 C09D7/12 F26B23/02 C09C1/30
X,D	EP 0 901 986 A (DEGUSSA) 17. März 1999 (1999-03-17) * Seite 2, Zeile 20-38 * * Seite 4, Zeile 23-58 * * Seite 5, Zeile 40 - Seite 6, Zeile 11 * * Abbildungen 1-4 *	1-6,16, 18	
Y	---	10-13	
X	ANONYMOUS: "Pulse Technology FAQ" INTERNET ARTICLE, 'Online! 2. Februar 2001 (2001-02-02), XP002212801 Gefunden im Internet: <URL:http://web.archive.org/web/2001020219 3400/pulsedry.com/faq.html> 'gefunden am 2002-09-05!	7-9,15	
Y	* das ganze Dokument *	10-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 4 941 820 A (LOCKWOOD JR HANFORD N) 17. Juli 1990 (1990-07-17) * Spalte 1, Zeile 12-28 * * Spalte 2, Zeile 37-45 * * Spalte 15, Zeile 9-20 * * Spalte 16, Zeile 3 - Spalte 17, Zeile 11 *	7-15	C01B C08K C09D F26B C09C
A	US 5 638 609 A (CHANDRAN RAVI ET AL) 17. Juni 1997 (1997-06-17) * Spalte 8, Zeile 52 - Spalte 9, Zeile 30 *	7-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>9. September 2002</b>	Prüfer <b>Besana, S</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 7442

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922671	A	16-06-1999	DE	19755287 A1	08-07-1999
			AU	736906 B2	02-08-2001
			AU	9707698 A	01-07-1999
			BR	9805386 A	07-12-1999
			CN	1231989 A	20-10-1999
			EP	0922671 A1	16-06-1999
			JP	11240712 A	07-09-1999
			TR	9802589 A2	21-07-1999
			US	6395247 B1	28-05-2002
			US	6383280 B1	07-05-2002
EP 0901986	A	17-03-1999	DE	19740440 A1	18-03-1999
			AT	212954 T	15-02-2002
			BR	9803966 A	07-12-1999
			DE	59803001 D1	21-03-2002
			DK	901986 T3	21-05-2002
			EP	0901986 A1	17-03-1999
			ES	2141693 T1	01-04-2000
			JP	11157826 A	15-06-1999
			PL	328556 A1	29-03-1999
			TR	9801831 A2	21-10-1999
			TW	446683 B	21-07-2001
			US	6180076 B1	30-01-2001
US 4941820	A	17-07-1990	US	4992043 A	12-02-1991
			US	4708159 A	24-11-1987
			AT	129325 T	15-11-1995
			AU	7392987 A	09-11-1987
			CA	1297761 A1	24-03-1992
			CA	1313124 A2	26-01-1993
			CA	1309651 A2	03-11-1992
			CA	1313042 A2	26-01-1993
			CN	87102874 A , B	30-03-1988
			CN	1071500 A	28-04-1993
			DE	3751565 D1	23-11-1995
			DE	3751565 T2	30-05-1996
			EP	0265490 A1	04-05-1988
			JP	1500048 T	12-01-1989
			US	4838784 A	13-06-1989
			US	4819873 A	11-04-1989
			US	4767313 A	30-08-1988
			WO	8706321 A1	22-10-1987
			US	4992039 A	12-02-1991
			ZA	8702620 A	25-11-1987
US 5638609	A	17-06-1997	AT	212118 T	15-02-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 7442

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5638609      A	AU	705548 B2	27-05-1999
	AU	1075597 A	05-06-1997
	BR	9611713 A	28-12-1999
	CA	2237593 A1	22-05-1997
	CN	1207805 A	10-02-1999
	CZ	9801477 A3	17-03-1999
	DE	69618613 D1	21-02-2002
	DE	69618613 T2	14-08-2002
	EP	0861408 A1	02-09-1998
	JP	2000500559 T	18-01-2000
	NZ	323739 A	25-11-1998
	PL	326607 A1	12-10-1998
	RU	2175100 C2	20-10-2001
	TR	9800846 T2	21-08-1998
	WO	9718426 A1	22-05-1997
	US	5842289 A	01-12-1998
<hr/>			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82